

AMINCSERE VIZSGÁLATA A SCHIFF-BÁZISOK FÉMKOMPLEXEINÉL, V.

A látszólagos stabilitási állandók meghatározása

NAGY PÁL és HERZFELD ROZÁLIA

A ligandumként Schiff-bázisokat tartalmazó komplex vegyületek stabilitási állandóinak meghatározásáról kevés dolgozat jelent meg [1, 2] s a közölt adatokat sem lehet elfogadhatónak tekinteni. Ennek magyarázata az, hogy a vizsgált komplexek igen érzékenyek savakra, sőt víztartalmú oldószerekben a ligandumként szereplő Schiff-bázisok is szétesnek komponenseikre. E megállapítást igen sok irodalmi adat és saját vizsgálataink is bizonyítják [3].

SHORI és munkatársai [1], illetve LANE és KANADATHIL [2] 2-hidroxi-benziliden-anilin származékok komplexeit vizsgálták és közölték a ligandumok protonálódási, valamint a komplexeik stabilitási állandóit. A méréseket 50%-os víz-dioxán elegyben, a *Bjerum—Calvin*-féle módszerrel, potenciometrikus titrálással végezték. Az 1. táblázatban a vizsgált ligandumokra meghatározott protonálódási állandókat gyűjtöttük össze LANE és KANADATHIL közleménye [2] alapján.

1. táblázat

Schiff-bázisok protonálódási állandói 50 % víz-dioxán elegyben [2]

Schiff-bázis	$1gK_1$	$1gK_2$
2-hidroxi-benziliden-anilin	3,88	9,76
2-hidroxi-benziliden-o-toluidin	3,71	9,67
2-hidroxi-benziliden-m-toluidin	3,95	9,73
2-hidroxi-benziliden-p-toluidin	4,24	9,88

A 2. táblázatban a fenti Schiff-bázisoknak megfelelő anilin-származékok 50%-os aceton-víz, illetve etanol-víz elegyben mért pK_a értékeket tüntettük fel [4, 5].

2. táblázat

Anilin és o-, m-, p-toluidin pK_a értéke aceton-víz és etanol-víz elegyben [4, 5]

Vegyület	pK_a	
	50 %-os aceton-víz elegyben	50 %-os etanol-víz elegyben
Anilin	3,98	3,85
o-toluidin	3,80	3,69
m-toluidin	4,09	4,01
p-toluidin	4,40	4,38

Az 1. és 2. táblázat adatait összehasonlítva megállapítható, hogy e mérések szerint a $\lg K_1$ és pK_a értékek igen jó közelítéssel megegyeznek. CETINA és munkatársai [6] 50%-os víz-dioxán elegyben szubsztituált szalicil-aldehidek protonálódási állandóját határozták meg. Mérési adataikból a szubsztituátlan származékra extrapolálva $pK=9,7$ érték határozható meg, ami jól egyezik az 1. táblázat $\lg K_2$ értékeivel. Az ismertett adatok alapján valószínűsíthető, hogy az 1. táblázatban látható protonálódási állandók nem a Schiff-bázisokra, hanem a mérés során keletkező hidrolízis termékekre — a megfelelő aminokra és szalicil-aldehidre — vonatkoznak. Az ugyanis nem tételezhető fel, hogy adott amin és aldehid protonálódási állandója azonos legyen a belőlük keletkező Schiff-bázis K_1 és K_2 értékével. E megállapítást több szerző kísérleti adata is bizonyítja. W. BRUYNEEL és munkatársai [7] a 2-hidroxi-benziliden-2-aminopropán vizes oldatban végzett hidrolíziséből $pK_1=4,95$ értéket határoztak meg, míg a megfelelő aminra — a 2-amino-propánra — a $pK_a=10,63$ [8]. A benzál-anilinre REEVES és SMITH [9] hasonló módszerrel mérve $pK_1=1,51$ értéket közölnek, az anilinra viszont $pK_a=4,58$ [9]. A Schiff-bázisok tehát lényegesen kisebb bázicitásúak, mint a primer aminok melyekből keletkeztek.

Az ismertett adatok alapján így megállapítható, hogy a Schiff-bázis komplexek potenciometrikus titrálással meghatározott stabilitási állandói nem reális értékek, mert az alkalmazott körülmények mellett a ligandum hidrolizál, s így a mért protonálódási állandók a hidrolízis termékekre vonatkoznak. További problémát jelent, hogy a fémion és a hidrolízissel keletkező aldehid és amin komplex képzésével is számolni kell.

Korábbi közleményeinkben [10—14] a Schiff-bázisok és a Schiff-bázis komplexek amincseréjének vizsgálati eredményeiről számoltunk be. A kinetikai adatok értelmezése során arra a következtetésre jutottunk, hogy a vizsgált komplex vegyületek ligandumaként szereplő Schiff-bázisok amincseréje, a komplex disszociációjával keletkező szabad Schiff-bázissal játszódik le. Így az amincsere kinetikai adataiból meghatározható a komplex vegyület oldatában a szabad Schiff-bázis koncentrációja, amiből viszont kiszámítható a komplex látszólagos stabilitási állandója. Dolgozatunkban az így nyert eredményekről számolunk be.

Kísérleti eredmények

Vizsgálatainkat az anilingyűrűn p-helyzetben szubsztituált szalicilidén-anilinek Cu(II) komplexeivel ($\text{Cu/sa-N-fe-R}_{1/2}$, ahol $\text{R}=\text{OCH}_3$, CH_3 , H , Cl) végeztük. E vegyületcsoport előállítását, amincseréjének vizsgálati módszerét és a kinetikai adatokat előző közleményünkben [13] ismertettük.

A Schiff-bázisok és primer alifás aminok közötti amincsere kinetikusan másodrendű folyamat [10]. A Schiff-bázis komplexek amincseréjét vizsgálva viszont a van't Hoff-féle differenciális módszerrel, illetve a felezési idő módszerével, a ligandumként szereplő Schiff-bázisra 1/2-es kinetikus rendet találtunk. E tapasztalatot a komplex vegyület disszociációjával — mint előgyensúllyal — értelmeztük. A Zn(sa-N-fe)_2 és Ni(sa-N-fe)_2 absz. etanosol oldatában — melyeknél az amincsere sebességéből következtetve a disszociáció nagymértékű — a látható és ultraibolya szinkép vizsgálatával közvetlenül is igazoltuk a szabad Schiff-bázis jelenlétét [13, 14]. A Schiff-bázisokkal és azok komplexeivel végzett amincsere kinetikai adataiból kiszámítottuk a komplex oldatában levő szabad Schiff-bázis koncentrációját,

$$[s]_0 = \frac{\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0}{k_s [bu - \text{NH}_2]_0} \quad [1]$$

ahol k_s az adott Schiff-bázissal közvetlenül mért amincsere sebességi állandója, $\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$ a komplex amincseréjénél meghatározott kezdeti sebesség a ligandum koncentrációjára vonatkoztatva és $[bu-NH_2]_0$ az alkalmazott butil-amin koncentrációja. A 3. táblázatban butil-amin és az anilinyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek, illetve azok Cu(II) komplexei között lejátszódó amincsere adatait gyűjtöttük össze.

3. táblázat

Az (1) egyenlet adatai butil-amin és $Cu(sa-N-fe-R)_2$, illetve a megfelelő Schiff-bázis amincseréjére absz. etanolban, $t = 25^\circ C$ -on

R	k_s $dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$[L]_0$ mol/dm^3	$[bu-NH_2]_0$ mol/dm^3	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$	$[S]_0$ mol/dm^3
4—OCH ₃	180,1	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$5,219 \cdot 10^{-6}$
		$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$6,358 \cdot 10^{-6}$
		$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$7,413 \cdot 10^{-6}$
		$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$8,440 \cdot 10^{-6}$
4—CH ₃	279,5	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$8,730 \cdot 10^{-6}$
		$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,94 \cdot 10^{-6}$	$8,830 \cdot 10^{-6}$
		$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,18 \cdot 10^{-6}$	$1,106 \cdot 10^{-5}$
		$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,23 \cdot 10^{-6}$	$1,293 \cdot 10^{-5}$
H	352,0	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-6}$	$6,690 \cdot 10^{-6}$
		$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$7,471 \cdot 10^{-6}$
		$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$9,801 \cdot 10^{-6}$
		$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$	$1,008 \cdot 10^{-5}$
4—Cl	328,4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,510 \cdot 10^{-5}$
		$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$7,684 \cdot 10^{-6}$
		$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$	$1,061 \cdot 10^{-5}$
		$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,42 \cdot 10^{-6}$	$1,282 \cdot 10^{-5}$
		$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,74 \cdot 10^{-6}$	$1,483 \cdot 10^{-5}$

Ismerve a komplex vegyület adott koncentrációjú oldatában a szabad Schiff-bázis koncentrációját $[S]_0$, az

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[S]_0} = \beta'_1 + \beta'_2 \left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \right) [S]_0 \quad [2]$$

összefüggéssel [15] a látszólagos stabilitási állandók is kiszámíthatók. A (2) egyenlet megoldásánál a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva, a vizsgált vegyületcsoportra a 4. táblázatban látható adatokat nyertük.

4. táblázat

A $Cu(sa-N-fe-R)_2$ komplexek látszólagos stabilitási állandói absz. etanolos oldatban $25^\circ C$ -on

R	$\lg \beta'_1$ ($\lg K'_1$)	$\lg \beta'_2$	$\lg K'_2$
4—OCH ₃	6,51	12,67	
4—CH ₃	5,39	11,52	6,13
H	6,44	12,36	5,93
4—Cl	5,81	11,83	6,02

Előző közleményünkben [14] a $\text{Zn}(\text{sa-N-fe})_2$ illetve $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$ és butil-amin reakcióját vizsgálva megállapítottuk, hogy a komplexek különböző koncentrációjú oldatában, a szabad Schiff-bázis koncentrációja lineárisan változik a komplex koncentrációjának négyzetgyökével ($\sqrt{a_0}$). A kísérleti és számított adatok által meghatározott egyenes igen jó közelítéssel az origóba megy, így ha az iránytangens = B, az amincsere kezdeti sebessége:

$$W_0 \approx k_s [B] \sqrt{a_0} [\text{bu} - \text{NH}_2]_0 = k_s \frac{B}{\sqrt{2}} \sqrt{[L]_0} [\text{bu} - \text{NH}_2]_0 \quad [3]$$

ahol

$$[s]_0 \approx B \sqrt{a_0} = \frac{B}{\sqrt{2}} \sqrt{[L]_0} \quad [4]$$

Későbbi vizsgálataink azt bizonyították, hogy a (3), (4) összefüggés a $\text{Cu}(\text{sa-N-fe-R})_2$ és butil-amin reakciójára is érvényes, s különösen a nagyobb stabilitású komplexeknél jó közelítéssel igaz, hogy

$$B \approx \sqrt{\beta_1' / \beta_2'} = \sqrt{1 / K_2'} \quad [5]$$

A (3) és (5) egyenlet szerint így a komplex amincserejére vonatkozó sebességi állandó (k_K):

$$k_K \approx \frac{k_s}{\sqrt{2 K_2'}} \quad [6]$$

illetve

$$K_2' \approx \frac{k_s^2}{2 k_K^2} \quad [7]$$

Az 5. táblázatban az így számított $\lg K_2'$ értékeket gyűjtöttük össze, s mint látható, azok általában jól egyeznek a 4. táblázat megfelelő adataival.

5. táblázat

A $\text{Cu}(\text{sa-N-fe-R})_2$ komplexekre (7) szerint számított $\lg K_2'$ értékek, absz. etanolban, 25 °C-on

R	$\lg K_2'$
4—OCH ₃	6,15
4—CH ₃	5,92
H	5,94
4—Cl	5,95

A kísérleti eredmények értelmezése

Az ismertetett eredmények szerint, az amincsere kinetikai vizsgálatának adataiból a Schiff-bázis komplexek látszólagos stabilitási állandói meghatározhatók. Bár az eddigi vizsgálatok alapján arra nem látunk lehetőséget, hogy ezzel a módszerrel a valódi stabilitási állandókat kiszámítsuk, de a közölt látszólagos stabilitási állandók

is alkalmasak bizonyos rendszerezésre, összehasonlításra, felhasználhatók a komplexek sajátságainak jellemzésére.

A 4. és 5. táblázat adatait összehasonlítva megállapítható, hogy a (2), illetve az elhanyagolást tartalmazó (7) egyenlet, közelítőleg azonos $\lg K'_2$ értékeket eredményez. Ez megfelel a várakozásnak, s azt jelenti, hogy a vizsgált komplexek amincserejének sebességét lényegében az első ligandum ledisszociálásával kialakuló szabad Schiff-bázis koncentráció határozza meg. Feltűnő viszont, hogy az anilingyűrűn levő szubsztituens alig befolyásolja az $\lg K'_2$ értékét. Ezt a tapasztalatot PERCY és THORUTON [16] infravörös mérési adataival értelmeztük. A nevezett szerzők több, az anilingyűrűn szubsztituált szaliciliden-anilin Cu(II) komplexénél meghatározták a Cu-N és a Cu-O kötés rezgési frekvenciáját. Az általunk is vizsgált vegyületekre a következő adatokat közölték:

6. táblázat

A fém-donor kötés rezgési frekvenciája
Cu(sa-N-fe-R)₂ komplexekben [16]

R	ν (cm ⁻¹)	
	Cu—N	Cu—O
4—OCH ₃	497	537
4—CH ₃	505	533
H	529	495
4—Cl	534	416

Mint látható a Cu-N és Cu-O kötés frekvenciája ellentétesen változik a szubsztituensek függvényében. Az első két vegyületnél a Cu-O, a harmadik és negyedik vegyületnél a Cu-N frekvenciája nagyobb, s ezek a szubsztituenstől függetlenül közel azonosak. A komplex disszociációjakor mindkét fém-donor kötésnek fel kell szakadni, s várható, hogy a disszociáció mértékét a nagyobb frekvenciájú (erősebb) kötés határozza meg. Az utóbbi viszont a szubsztituenstől csaknem független, így a K'_2 értékek is közel azonosak, illetve kismértékű változásuk párhuzamos a nevezett rezgési frekvenciák változásával. Az első stabilitási állandó (K'_1) és a szubsztituensek hatása, illetve a rezgési frekvenciák között nem találtunk egyértelmű összefüggést. Figyelembe kell azonban venni, hogy a 6. táblázat adatai a szabályos — két ligandumot tartalmazó — komplexre vonatkoznak, továbbá az alkalmazott módszerrel a K'_1 értékek meghatározásánál a hibalehetőség is nagyobb.

Az (5) egyenlet közelítő érvényessége a (2) egyenlet átalakításával nyerhető

$$[s]_0 = \sqrt{a_0 \left(\frac{\beta'_1 [s]_0 + 2}{\beta'_2 [s]_0} - \frac{\beta'_1 [s]_0 + 1}{\beta'_2 a_0} \right)} \quad [8]$$

összefüggéssel értelmezhető. A komplex stabilitásának növekedésével ugyanis a zárójelben levő mennyiség értéke β'_1/β'_2 -höz tart.

Összefoglalás

A Cu(sa-N-fe-R)₂ típusú komplexeknél, az amincsere kinetikai vizsgálatának adataiból meghatároztuk a komplexek látszólagos stabilitási állandóit absz. etanolos közegben. A K'_2 stabilitási állandót a szubsztituensek alig befolyásolják, amit a Cu-N és Cu-O kötések rezgési frekvenciáját figyelembe véve értelmeztünk.

- [1] N. SHORI, Y. DUTT and R. P. SINGH: J. Inorg. Nucl. Chem., 34. 2007. 1972.
- [2] T. J. LANE and A. J. KANADATHIL: J. Amer. Chem. Soc., 83. 3782. 1961.
- [3] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 197. 1969.
- [4] AUFAUVRE: Thèse Docteur des Sciences. Clermont Ferrand, 1969.
- [5] W. J. GELSEMA, C. L. LIGNY and G. F. WISSERMANN: Rec. Trav. Chim., 84. 1129. 1965.
- [6] R. CETINA, J. GÓMEZ-LARA and R. CONTRERAS: J. Inorg. Nucl. Chem., 35. 4217. 1973.
- [7] W. BRUYNEEL, J. J. CHARETTE and E. De HOFFMANN: J. Amer. Chem. Soc., 88. 3808. 1966.
- [8] DOBOS D.: Elektrokémiai táblázatok, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1965. 161 p.
- [9] R. L. REEVES and W. F. SMITH: J. Amer. Chem. Soc., 85. 724. 1963.
- [10] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 92. 1974.
- [11] NAGY P., HERZFELD R.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 211. 1974.
- [12] HERZFELD R., NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl., 97. 1974.
- [13] HERZFELD R., NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 1975. (megjelenés alatt).
- [14] NAGY P., POLUSIN E., HERZFELD R.: Magy. Kém. Folyóirat, (megjelenés alatt).
- [15] INCÉDI J.: Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1970. 111. p.
- [16] G. C. PERCY and D. A. THORUTON: J. Inorg. Nucl. Chem. 34. 3557. 1972.

AMINAUSTAUSCH-UNTERSUCHUNG IN DEN METALLKOMPLEXEN DER SCHIFF-BASEN V. BESTIMMUNG DER ANSCHEINENDEN STABILITÄTSKONSTANTE

P. Nagy und R. Herzfeld

In den Komplexen von $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-\text{R})_2$ Typen haben wir die anscheinenden Stabilitätskonstante der Komplexen im absolut etanolén Mittel aus den Daten der kinetischen Untersuchung des Aminaustausches bestimmt.

Die Stabilitätskonstante K_2 ist kaum durch Substituenten beeinflusst, was wir in Achtung genommen, die Schwingungszahl der Bindungen $\text{Cu}-\text{O}$ erklärt haben.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА АМИНА У КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛА БАЗИСОВ—SCHIFF У. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ СТАБИЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ

П. Надь—Р. Херцфельд

У типов комплексов $\text{Cu}/\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-\text{R}/_2$, из данных кинетического исследования обмена амина мы определили предполагаемые стабильные постоянные комплексозв в абсолютно этанальной среде. На стабильное постоянное K_2 заместители еле влияют, это мы истолковали, принимая во внимание фреквенцию колебания соединения $\text{Cu}-\text{N}$ и $\text{Cu}-\text{O}$.